PROTONENAUSTAUSCH-VORGÄNGE IN LÖSUNGSMITTELN MITTLERER UND KLEINER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE

Zugleich ein Beitrag zur Frage der Komplexisomerie bei Molekülverbindungen organischer Nitrokörper.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Julius Maximilians - Universität Würzburg

Vorgelegt von
Diplomchemiker Gerd Angerer
geboren in Nürnberg

Würzburg 1955

Berichterstatter: Professor Dr. Günther Briegleb

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde von November 1951 bis Ende 1954 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Günther Briegleb ausgeführt.

Lösungen von Pikrinsäure und Basen, z.B. Tribenzylamin[1], Piperidin oder Anilin, in Lösungsmitteln (LM) kleiner Dielektrizitätskonstante (DK), wie z.B. Heptan, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, zeigen eine für das Pikration charakteristische Bande bei ca. 420 mμ. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß ein Protonen-Donator-Akzeptorgleichgewicht (Protonen-DA-Gleichgewicht) vorliegt. Die Ergebnisse genauerer Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit (LF), der Ultrarotabsorption (UR-Absorption) und der Lichtabsorption (LA) im Sichtbaren und nahen Ultraviolett (UV) lassen jedoch eine eventuelle Überlagerung eines Elektronenaustauschmechanismus möglich erscheinen.

Im einzelnen handelt es sich um folgende Versuchsergebnisse:

1. Durch Zugabe von abgestuften Basenmengen zu Pikrinsäure-Benzollösungen lassen sich aus LA-Messungen die Gleichgewichtskonstanten K_o für den Vorgang

$$BHS = B + HS$$

berechnen, wobei BHS = Säure-Basenassoziat, B = Base und HS = Säure bedeuten soll.

Es zeigt sich, daß die K_o-Werte von Pikrinsäure-Anilin und von Pikrinsäure-Methanol[2] nahezu gleich sind. Unter Annahme eines Protonenaustausches wäre demnach zu schließen, daß Anilin und Methanol in Benzol gleichstarke Basen im Brönsted'schen Sinne sind; dies ist jedoch unwahrscheinlich.

2. Bei Zugabe von Piperidin zu Trinitrophenethol in Benzol erscheint eine Bande in der Gegend von 420 mμ, die nach Lage und Höhe nahezu identisch ist mit der des Pikrations. Allerdings sind in diesem Falle wesentlich höhere Basenzusätze erforderlich, um die Bande zum Erscheinen zu bringen, als im Falle der Pikrinsäure. Entsprechend unterscheiden sich auch die K_o-Werte von Pikrinsäure-Piperidin und Trinitrophenethol-Piperidin um etwa sechs Zehnerpotenzen.

3. Bei der Untersuchung des Salzeinflusses auf Pikrinsäure-Basensysteme in Benzol konnte festgestellt werden, daß auch schon Salze allein, z.B. Tetraisoamylammoniumiodid, gelbe Komplexverbindungen mit Pikrinsäure bilden, welche ebenfalls die für Pikrationen typische Bande bei 420 mμ aufweisen. Solche Komplexe sind aufzufassen als DA-Verbindungen infolge Elektronenaustausch zwischen Halogenanion als Donator und Nitroverbindung als Akzeptor. Auch im festen Zustand ohne LM sind diese Verbindungen beständig.

4. Man sollte vermuten, eine Entscheidung über den Protonen- oder Elektronenaustausch-Bindungsmechanismus des Säure-Basenassoziates BHS in LM kleiner DK durch das UR-Spektrum treffen zu können. Im UR-Spektrum von Pikrinsäure-N-Methylpiperidin in Tetrachlorkohlenstoff müßte, falls eine Salzbildung erfolgt, die OH-Frequenz der Pikrinsäure verschwinden und die NH-Frequenz der Base BH^+ auftreten. Das Experiment zeigt jedoch, daß die OH-Frequenz der Säure wohl stark erniedrigt, aber erhalten ist, obwohl in diesem Konzentrationsbereich Säure und Base praktisch vollständig zu einer gelben Komplexverbindung assoziiert ist, wie sich aus dem UV-Spektrum ableiten läßt. Eine Salzbildung durch Protonenübergang kann demnach nicht erfolgt sein.

Man muß daraus schließen, daß die in Lösungen von Pikrinsäure in Benzol mit Basen verschiedener Stärke auftretende Absorptionsbande bei 420 mμ keinen eindeutigen Nachweis für eine Salzbildung durch Protonenaustausch darstellt. Es kann sich ebensogut eine Molekülverbindung bilden als Folge eines Elektronenaustausches (charge transfer), wie an Molekülverbindungen organischer Nitrokörper und aromatischer Kohlenwasserstoffe[3] beobachtet wurde.

Eine theoretische Abschätzung[4] der Enthalpieänderung bei Säure-Basenaddukten in LM kleiner DK ergibt, daß im allgemeinen keine wesentlichen Unterschiede in Bildungsenthalpie, bezw. in der Gleichgewichtskonstanten K_o und der Ionenpaardissoziationskonstanten K_i eines Säure-Basenassoziates BHS zu erwarten sind, je nach Annahme eines Protonen- oder eines

Elektronenaustausches. Nur in einem Sonderfall, nämlich bei Pikrinsäure-Piperidin in Benzol, scheinen auch die thermodynamischen Abschätzungen für eine Elektronenaustauschwechselwirkung zu sprechen, soweit die Base nicht im Überschuß zugesetzt wurde.

Aus LA-Messungen an Pikrinsäure und Tribenzylamin, Piperidin, Anilin und Methanol und an Trinitrophenethol und Piperidin in Benzol als LM werden die Gleichgewichtskonstanten K_o und aus deren Temperaturabhängigkeit die Bildungsenthalpien ΔH der DA-Komplexe bestimmt. Aus LF-Messungen ergeben sich die Dissoziationskonstanten K_i der Ionenpaare in die freien Ionen.

Die molaren Leitfähigkeiten sind in LM kleiner DK nur sehr gering ($\Lambda = 10^{-4}$ bis 10^{-6}); die infolgedessen sehr hohen Widerstände von 10^6 bis 10^{12} Ohm, die bei kleinen Konzentrationen auftreten, werden mit Gleichstrom aus dem Spannungsabfall über der LF-Zelle bestimmt.

Alle LF-Messungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Im Gebiet kleiner Konzentrationen war der Einfluß der Adsorption an Glas- und Elektrodenoberflächen zu berücksichtigen. In jedem Fall wurde eine große Zahl von Messungen durchgeführt, um in Anbetracht der bei so kleinen Leitfähigkeiten unvermeidlichen Schwankungen durch Mittelung der Einzelwerte den wahren Kurvenverlauf mit ausreichender Sicherheit festlegen zu können.

Die Konzentrationsabhängigkeit der LF von Pikrinsäure-Tribenzylamin in Benzol zeigt einen von der LF quartärer Ammoniumsalze[5)] in Benzol völlig abweichenden Verlauf. Mit Hilfe der aus optischen Messungen ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_o kann die anomale LF-Kurve des Säure-Basen-assoziates Pikrinsäure-Tribenzylamin umgerechnet werden auf die Konzentration der wirklich vorhandenen Ionenpaare. Man erhält dann eine LF-Kurve, die derjenigen starker Elektrolyte in demselben LM entspricht. Die Anomalität der ursprünglichen LF-Kurve ergibt sich demnach als Folge des Zerfalls in freie Säure und freie Base. In LM höherer DK verschwinden die Anomalien (z.B. in Azeton-Benzolmischungen).

Für Pikrinsäure-Piperidin in Benzol wird im Bereich kleiner Konzentrationen und niederer spezifischer Leitfähigkeiten ein neuer LF-Kurventyp gefunden und gedeutet. Eine genaue Analyse der experimentellen LF-Kurve ergibt in diesem Fall, daß Einerionen auf Grund der fehlenden Solvatationsmöglichkeit in unpolaren LM kleiner DK nicht existenzfähig sind; nur unter Annahme eines Elektronenaustauschmechanismus wird bei gleichzeitiger Bildung von Tripelionen der zur Einerionenbildung erforderliche Energiebedarf gedeckt. Der Energielieferant hierbei ist der bei der Tripelionenbildung freiwerdende Resonanzanteil der Tripelionenbindungsenergie.

Ferner läßt sich auf Grund von LF-Messungen eine starke Assoziation der nicht in Ionen dissoziierten Säure-Basenaddukte zu höheren Assoziaten feststellen; im Zusammenhang damit wird ein Rechenverfahren angegeben, welches eine exakte Berechnung sowohl der Assoziationskonstanten K_a wie auch der Zähligkeiten n der Assoziate aus den Meßdaten der elektrischen LF erlaubt. Wie bei Pikrinsäure-Tribenzylamin verschwinden die Anomalien der LF beim Übergang zu LM höherer DK.

In Hinblick auf einen möglicherweise stattfindenden Übergang eines Elektronenaustauschmechanismus in einen Protonenaustauschmechanismus bei höheren Konzentrationen oder bei einem großen Überschuß an Base, werden die Veränderungen diskutiert, welche die LA-Spektren von Pikrinsäure in Benzol bei Zugabe von Elektronendonatoren, bezw. von Protonenakzeptoren wie Piperidin, Anilin, Methanol und Azeton bis zu hohen Konzentrationen an Base erleiden.

p-Nitrophenol.

Die 400 mμ-Bande von Natrium, bezw. Tetramethylammonium-p-Nitrophenolat, die Ursache der gelben Farbe dieser Salze, verschwindet in Piperidin-Heptan- oder in Butanol-Heptanmischungen; dafür erscheint die 300 mμ-Bande des p-Nitrophenols. Temperaturerhöhung wirkt in gleicher Richtung wie Heptanzugabe. Es ergibt sich, daß die 400 mμ-Bande der p-Nitro-

phenolate die Folge einer Elektronen-DA-Wechselwirkung mit den polaren Lösungsmittelmolekülen ist. In indifferenten LM ohne Elektronendonatoreigenschaften ist das p-Nitrophenolation nicht farbig. Ein entsprechender Effekt bei Pikraten tritt nicht auf.

In Butanol-Heptanmischungen, in denen das p-Nitrophenolation ohne gelbe Farbe, d.h. ohne 400 mμ-Bande vorliegt, erscheint diese Bande wieder in Gegenwart von Halogenanionen als Folge einer DA-Wechselwirkung; der Vorgang entspricht vollkommen der erwähnten Wechselwirkung von Pikrinsäure und Halogenanionen.

Es wird versucht, eine Deutung des optischen Verhaltens von Pikrinsäure, 2,4-Dinitrophenol und p-Nitrophenol einerseits und von Trinitrobenzol und Trinitrophenethol andererseits auf Grund von Mesomeriebetrachtungen zu geben. Unterschiede im spektroskopischen Verhalten bei der Wechselwirkung von Pikrinsäure mit Basen und von Trinitrobenzol mit Basen erklären sich als Folge der Störung in der Symmetrie der Ladungsverteilung der p-Elektronen von Trinitrobenzol durch die OH-Gruppe der Pikrinsäure.

Einige Literaturangaben:

1) M.M.DAVIS, E.A.McDONALD, J.Res.Bur.Stand. 42(1949)595
2) H.v.HALBAN, B.SZIGETI, Helv. XX(1937)746
H.v.HALBAN, M.LITMANOWITSCH, Helv. 26(1943)771
3) G.BRIEGLEB, J.CZEKALLA, Z.El.Chem. 58(1954)249
59(1955) Heft 3
J.CZEKALLA, Dissertation Würzburg 1955
4) G.BRIEGLEB, Naturwiss. 30(1942)437, 506
Z.f.Nat.Forsch. 4a(1949)171
"Aktuelle Probleme der Physikalischen Chemie"
(E.Thilo, Berliner Akademieverlag 1952)
5) C.A.KRAUS, R.M.FUOSS, Am.Soc. 55(1933)21